

539,563

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月8日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/056936 A1(51) 国際特許分類⁷: C09K 3/00, A62D 3/00, B09C
1/08, C02F 1/70, B01J 23/745, 27/055重県 四日市市 石原町1番地 石原産業株式会社 四日
市事業所内 Mie (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016257

(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大
手町ビル331 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年12月18日 (18.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-370564 2002年12月20日 (20.12.2002) JP
特願 2002-379598 2002年12月27日 (27.12.2002) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原
産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.)
[JP/JP]; 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3
番15号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 謙一
(SASAKI, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒510-0842 三重県 四日市
市 石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内 Mie
(JP). 桜井 薫 (SAKURAI, Kaoru) [JP/JP]; 〒510-0842 三

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: MATERIAL FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE AND METHOD FOR TREATING HARMFUL
SUBSTANCE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 有害物質処理材及びそれを用いた有害物質処理方法

(57) Abstract: A material for use in treating a harmful substance, characterized in that it comprises a metal oxide and a reducing
substance. The material can be used for treating an environmental pollutant such as a harmful organic compound or a nitrate or nitrite
nitrogen-containing compound at a lower cost with good efficiency.(57) 要約: 本発明は金属酸化物と還元性物質を含むことを特徴とする有害物質処理材に関し、有害な有機化合物
や硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物等の環境汚染物質を、低コストで効率良く処理できる。

WO 2004/056936 A1

明 細 書

有害物質処理材及びそれを用いた有害物質処理方法

5 技術分野

本発明は、有害な有機化合物や硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物等の環境汚染物質を、低コストで効率良く処理できる有害物質処理材に関する。

背景技術

- トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族類、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類等の高揮発性有機化合物は、溶媒、洗浄剤等として工業的に広く用いられており、有機塩素系、有機リン系等の有機農薬は殺虫剤、殺菌剤、除草剤等として、農業分野で使用されている。ところが、これらの有機化合物の中には人への毒性、発ガン性、動植物への生育障害、奇形誘発等を示すものがあり、製造、使用、廃棄が厳しく規制される方向にある。しかし、前記有機化合物の多くは難分解性であり、それまでの管理が厳重に行われずに投棄されたり漏洩したもの、あるいはDDTやBHCのように規制前に使用されたものが、環境中に残留している。これらが長期的に土壌や地下水を汚染し、更には大気中に放出された高揮発性成分が大気を汚染する等して深刻な社会問題を引き起こしている。また、近年、一部の有機化合物が動植物の生殖機能を阻害する所謂内分泌かく乱物質（あるいは環境ホルモン）として作用することが、報告されている。

- 一方、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物は発ガン性を有するものもあることから、近年、水質汚染物質として排出が厳しく規制されるようになり、化学工業や肥料工業ではその対応が求められている。また、農業においては、肥料中に含まれる有機窒素化合物が、施肥された土壌中で生物分解や酸化分解により、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を生成し、地下水や農業排水を汚染するばかりでなく、酸性土壌の原因となり、農作物の育成を阻害する等、同様に深刻な問題となっている。

土壌中の有機化合物を処理する方法として、土壌を抜気し気体成分を捕集した

- 後、水素を還元剤に用い、白金やパラジウム等を触媒として、還元分解する方法が知られている（例えば上甲 勲他著、「環境触媒ハンドブック」、初版、エヌ・ティー・エス社刊、2001年11月20日、以下非特許文献1と呼ぶ、のp 134-138を参照）。また、汚染された土壤に直接還元剤や酸化剤を投入し、
- 5 有機化合物を還元分解または酸化分解させる方法、所謂原位置浄化法も知られており、この方法では、例えば、還元剤として金属鉄（例えば特許第3079109号公報（第1～2頁）参照、以下特許文献1と呼ぶ。）やマグネタイトと金属鉄との複合化合物（例えば特開2002-317202号公報（第1頁）、以下特許文献2と呼ぶ。）等が、酸化剤として過マンガン酸カリウムや過酸化水素
- 10 （例えば特開平7-75772号公報（第1頁）参照、以下特許文献3と呼ぶ。）等が用いられている。

- 排水中の硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を処理する方法としては、有機化合物の処理と同様に水素還元する方法や、イオン交換法、逆浸透法、電析法、バクテリアを用いた生物分解法（例えば非特許文献1のp 89-91を参照。）等
- 15 が知られている。また、酸化チタンや酸化鉄等の金属化合物と白金、パラジウム、ニッケル等の貴金属触媒とを含む固体触媒を用い、還元剤の存在下、廃水を液相に保持しながら120～370℃の温度かつ該廃水が液相を保持する圧力下で廃水中の硝酸態窒素を処理する方法も知られている（例えば特開平9-70589号公報（第1～8頁）参照、以下特許文献4と呼ぶ）。土壤中の硝酸態及び亜硝
- 20 酸態窒素含有化合物を処理する場合にも、前記の原位置浄化法が適用されており、土壤に投入する還元剤として金属鉄や硫化物が用いられている。

発明の開示

- しかし、水素還元法は貴金属を触媒に用いるので、有機化合物の処理にはコストが掛かり過ぎる。所謂原位置浄化法は低コストであるが、特許文献1記載の金属鉄は地下水が赤く着色する赤水と呼ばれる現象を引き起こし、また金属鉄や特
- 25 許文献2記載の複合化合物では、有機化合物の分解能力が十分ではない。特許文献3記載の酸化剤は酸化力が強過ぎ、土壤中の窒素化合物やミネラル類等も酸化するので、土壤の性質まで変えてしまうという問題がある。

硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理法としても、水素還元法は高コスト

- であり、イオン交換法、逆浸透法、電析法は水中の無機イオン類まで除去してしまうので水質が変化してしまい、生物分解法は高コストで生態系への影響を無視できない。特許文献4記載の方法は、水素還元法と同様に高価な貴金属触媒を用い、更には高温・高圧下で処理するので、大掛かりな装置を必要とする。原位置
- 5 浄化方法においては、還元剤として用いる金属鉄には前記の赤水の問題があり、硫化物は有害な硫化水素を発生させる原因となる。

- 本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、還元性を有する金属と金属酸化物とを含む有害物質処理剤は有機化合物の分解能力が著しく高くなること、還元剤、金属等の還元性物質と金属酸化物とを含む有害物質処
- 10 理材は、常圧下で使用しても硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理能力が著しく高くなることなど、還元性物質と金属酸化物とを含む有害物質処理剤は、有機化合物、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物等の有害な環境汚染物質の処理能力が著しく高くなることを見出し、本発明を完成した。

- 即ち、本発明は還元性物質と金属酸化物とを含むことを特徴とする有害物質処
- 15 理材である。

また、本発明は還元性を有する金属と金属酸化物とを含む環境に有害な有機化合物の処理材である。

また、本発明は還元性物質と金属酸化物とを含み、常圧下で使用するための環境に有害な硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理材である。

- 20 さらに、本発明は上記処理材を用いた土壌中及び水中の有害物質の処理方法である。

- 本発明の有害物質処理材、特に還元性を有する金属と金属酸化物とを含む環境に有害な有機化合物の処理材は、有害な有機化合物の分解能力が優れ、また、還元性物質と金属酸化物とを含み、常圧下で使用するための環境に有害な硝酸態及
- 25 び亜硝酸態窒素含有化合物の処理材は、これら化合物を常圧下で処理する能力が優れており、二次的な環境汚染や土壌劣化が生じ難く、しかも還元剤、金属等の還元性物質と金属酸化物を用いているため、低コストの材料である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は有害物質処理材であって、還元性物質と金属酸化物とを含むことを特

徴とする。本発明で用いる還元性物質及び金属酸化物は、各々を単独で環境汚染物質に接触させても有機化合物、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物等の環境汚染物質の処理能力は高くないが、これらを混合して用いることにより、金属酸化物がある種の触媒的な働きをして、非常に優れた処理能力が発現すると推測される。このため、個々には反応活性の乏しい還元性物質や金属酸化物でも、これらを混合して用いることにより処理能力が高く、また、分解反応が緩やかに進行するので、土壌の性質が変化し難いのではないかと考えられる。

本発明において用いる還元性物質は無毒性のものであれば、特に制限は無く、公知の還元剤または金属を用いることができる。本発明を水処理に適用する場合、還元性物質が固体で難水溶性の還元剤か金属であれば、分離が容易であるので好ましい。

還元剤は単独または2種以上の還元剤を混合して用いることができ、その性状は、液体状、固体状、ゲル状等種々のものが用いられる。具体的には、例えば、亜硫酸、亜硫酸水素、チオ硫酸、亜ジチオン酸等の金属塩、亜リン酸 ($\text{H}_2\text{P}\text{H}\text{O}_3$) 及びその金属塩、次亜リン酸 ($\text{H}\text{P}\text{H}_2\text{O}_2$) 及びその金属塩等が挙げられる。亜硫酸、亜硫酸水素、チオ硫酸、亜ジチオン酸、亜リン酸、次亜リン酸の金属塩としては、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が挙げられるが、中でも亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}\text{O}_3$)、亜硫酸水素ナトリウム ($\text{Na}\text{H}\text{S}\text{O}_3$)、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、亜ジチオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、亜リン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{P}\text{H}\text{O}_3$)、次亜リン酸ナトリウム ($\text{Na}\text{P}\text{H}_2\text{O}_2$) を用いると、処理能力が高く好ましい。固体で難水溶性のものとしては、亜硫酸ナトリウム、アルカリ金属塩を除く亜リン酸の金属塩、次亜リン酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられ、水処理へ適用する場合に好ましい。

金属としては、それ自体が還元剤として働くものであれば良く、例えば、鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、マグネシウム等が挙げられ、これらは単独で用いても良く、2種以上を混合したり、合金にして用いることもできる。金属の形態は微粉末状、粒状、小片状等、特に制限されないが、微粉末状は処理対象の環境汚染物質との接触面積が広がるため好ましい。

金属酸化物としては、鉄、チタン、アルミニウム、亜鉛、マンガン等の酸化物

を用いることができ、これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても、それらの複合酸化物を用いても良い。ここで、金属酸化物とは通常の金属酸化物の他、金属水和酸化物、金属水酸化物をも包含するものである。金属酸化物は微粉末状、粒状、小片状等、種々の形態のものを用いることができ、微粉末状のものは接触面積が大きく、反応性が高くなるため好ましい。金属酸化物として酸化鉄及び／又は酸化チタンを用いると、処理能力が高く好ましい。酸化鉄としては、一般式 FeO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) で表される化合物であって、具体的には酸化第一鉄 FeO ($x=1$ の場合)、酸化第二鉄 Fe_2O_3 ($x=1.5$ の場合)、マグネタイト Fe_3O_4 ($x=1.33$ の場合)、過還元マグネタイト FeO_x ($1 < x < 1.33$)、及びペルトライド FeO_x ($1.33 < x < 1.5$) が挙げられる。酸化鉄には、硫酸法酸化チタンの製造工程や鉄材の酸洗浄工程で発生する鉄成分を含む廃硫酸を、中和して得られたものを用いることもできる。また、酸化チタンとしては、一般式 TiO_x ($1 \leq x \leq 2$) で表される化合物であって、具体的には一酸化チタン TiO ($x=1$ の場合)、三酸化二チタン Ti_2O_3 ($x=1.5$ の場合)、二酸化チタン TiO_2 ($x=2$ の場合) 及び非化学量論組成のチタン酸化物 ($1 < x < 1.5$ 又は $1.5 < x < 2$) がある。

更に、本発明では金属酸化物として、金属成分が有する正常な原子価から算出されるよりも低い比率で酸素を含むもの、所謂下級酸化物を用いると、下級金属酸化物の有する還元性と還元性物質の相乗効果により、処理能力が高くなるので好ましい。このようなものとして、鉄、チタン、マンガン等の下級酸化物が挙げられる。なかでもマグネタイト、過還元マグネタイト、ペルトライド、及び非化学量論組成のチタン酸化物は、処理能力により一層優れているため、好ましい下級金属酸化物である。

還元性物質として金属を用いる場合、この金属と金属酸化物を構成する金属元素は、異種であっても同種であっても良い。還元性物質と金属酸化物とは単に混合するだけでも良いが、作業性を向上させるために、ベントナイト、タルク、クレー等の粘土鉱物をバインダーとして添加して粒状、ペレット状に成形しても良い。また、金属粉末を適宜分散剤を加えたり pH を調整するなどして水に分散させ、金属酸化物を混合してスラリー状にすることもできる。その他に、本発明の

効果を高める目的で、活性炭、ゼオライト等の吸着材、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を加えても良く、あるいは、本発明の効果を損ねない範囲で過酸化水素水等の酸化剤を加えることもできる。

- 水溶性で固体の還元剤を還元性物質に用いるのであれば、その水溶液を金属酸
5 化物と混合しスラリー状にして用いることができる。また、難水溶性または不溶性で固体の還元剤を用いるのであれば、適宜分散剤を加えたり pH を調整するなどして還元剤を水に分散させ、金属酸化物を混合してスラリー状にすることもできる。その他に、本発明の効果を高める目的で、活性炭、ゼオライト等の吸着材
10 化剤を加えることもできる。

- 本発明の有害物質処理剤を環境に有害な有機化合物の処理材として使用する
合、還元性物質として金属を用いる。中でも処理剤として金属鉄と酸化鉄、金属
鉄と酸化チタンを用いるのが、効果が高いので好ましく、金属鉄と酸化鉄を用い
るのが更に好ましい。金属と金属酸化物との配合割合（金属：金属酸化物）は、
15 重量比で、0.02 : 1 ~ 9 : 1 の範囲が好ましく、この範囲より金属が多くて
も少なくとも所望の効果が得られ難い。特に、金属鉄と酸化鉄とを用いる場合、
配合割合が前記範囲にあれば、金属鉄が含まれているにもかかわらず、赤水の発
生が抑制される。より好ましい範囲は、0.05 : 1 ~ 4 : 1 である。

- 本発明で分解することのできる有機化合物には特に制限は無く、高揮発性有機
20 化合物、有機農薬、ダイオキシン、PCB、ノニルフェノール、ビスフェノール
A、4-ニトロトルエン等にも用いることができる。高揮発性有機化合物として
はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、パークロロエチレン、トリクロ
ロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、トリクロ
ロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、トルエン、アセトン等
25 の芳香族類、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類等が挙げら
れる。有機農薬としては、DDT、BHC、エンドリン、ディエルドリン、アル
ドリン、ヘプタクロール、クロールデン、ペンタクロロベンジルアルコール、ア
トラジン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、メトキシクロ
ル、ペンタクロロフェノール等の有機塩素系、パラチオン、TEPP、馬拉チオ

ン等の有機リン系、メソミル等のカーバメイト系、ペルメトリン等の合成ピレスロイド系、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸等のフェノキシ系の農薬、あるいはジプロモクロロプロパン、塩化トリブチルスズ、2, 4-D等が挙げられ、中でもDDT、BHCへの効果が高い。

- 5 本発明を環境に有害な硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物用処理材として使用する場合、常圧下でも硝酸態及び亜硝酸態窒素を無害な窒素ガスまたはアンモニアにまで還元することができる。還元性物質には還元剤、金属のいずれを用いることもでき、金属を用いる場合、処理剤としては金属鉄と酸化鉄、金属鉄と酸化チタンを用いるのが、効果が高いので好ましく、金属鉄と酸化鉄を用いるのが更に好ましい。
- 10 還元性物質として還元剤を使用した場合、還元剤と金属酸化物との配合割合（還元剤：金属酸化物）は、重量比で0.1：1～5：1の範囲が好ましく、また、還元性物質として金属を使用した場合、金属と金属酸化物との配合割合（金属：金属酸化物）は、重量比で0.001：1～3：1の範囲が好ましい。これらの範囲より各々の還元性物質が多くても少なくても、所望の効果が得
- 15 られ難い。特に、この範囲の配合割合で金属鉄と酸化鉄とを組み合わせると、処理材に金属鉄が含まれているにもかかわらず、赤水の発生が抑制される。更に好ましい範囲は、それぞれ0.5：1～2：1、0.005：1～2：1である。

本発明で処理することのできる硝酸態窒素含有化合物としては、硝安

- 20 (NH_4NO_3) 、チリ硝石 (NaNO_3) 、硝酸石灰 $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ 、硝酸カリ (KNO_3) 、硫硝安 $(\text{NH}_4\text{NO}_3$ と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ との混合物)、硝安石灰 $(\text{NH}_4\text{NO}_3$ と CaCO_3 との混合物)、カルウレア $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ 等や、それらを含む窒素肥料等の組成物が挙げられ、亜硝酸態窒素含有化合物としては、前記硝酸態窒素含有化合物の還元生成物が挙げられ
- 25 る。

本発明の有害物質処理材は、公知の方法により、水処理や土壌処理に用いることができる。例えば、水処理では、本発明の処理材を工業廃水、農業廃水、生活廃水等の各種排水や揚水した地下水中に投入し、攪拌して有機化合物、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物等の環境汚染物質を処理した後、浄化材を濾別しても

良く、あるいは活性炭、ゼオライト等の吸着材に担持させ、これを反応塔に充填して用いることもできる。処理後の処理水は海洋、河川、湖沼、地下水等の環境中へリサイクルする。地下水の浄化の場合、例えば、土壌中に本発明の浄化材を含む層を形成し、地下水がこの層を透過する際に、地下水に含まれる環境汚染物質を処理する所謂透過障壁工法に適用できる。

- 土壌処理では、環境汚染物質が高揮発性の有機化合物であれば、土壌を抜気し、揮発した有機化合物を含む気体成分を捕集した後、この浄化材と接触させても良い。あるいは、原位置浄化方法に適用して、土壌中に投入することもできる。原位置浄化法は反応塔等の特別な施設を必要とせず、低コストで土壌を浄化でき、
- 10 特に有機農薬、PCB、ダイオキシン等の低揮発性有機化合物や、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物の処理に用いることもできるので、特に好ましい。土壌に投入する方法には特に制限は無く、固体状の浄化材であれば土壌を掘り起こし、浄化材と土壌とを混合した後埋め戻したり、浄化材をスラリー状にして土壌に注入する等、土壌の性状、地形等に応じて適宜選択できる。

15 実施例

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

実施例 1～3

- 還元性物質として金属鉄（平均粒子径が $5.0 \mu\text{m}$ 程度の電解金属鉄粉：特級試薬、関東化学製）、金属酸化物として酸化鉄（平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 程度の
- 20 ベルトライド ($\text{FeO}_{1.447}$) 粉末) を用い、これらを重量比で 3 対 1、1 対 1、0.33 対 1 で混合し、本発明の有害物質処理材（試料 A～C）を得た。それぞれを実施例 1～3 とする。

実施例 4～7

- 還元性物質として実施例 1 で用いた金属鉄、金属酸化物として鉄含有廃硫酸を
- 25 中和・酸化して得られた酸化鉄（平均粒子径が $0.07 \mu\text{m}$ 程度のベルトライド ($\text{FeO}_{1.39}$) 粉末) を用い、これらを重量比で 3 対 1、1 対 1、0.33 対 1、0.1 対 1 で混合し、本発明の有害物質処理材（試料 D～G）を得た。それぞれを実施例 4～7 とする。

実施例 8～10

還元性物質として亜硫酸水素ナトリウム、金属酸化物として実施例 1 で用いた
ベルトライト粉、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 程度のマグネタイト粉

($\text{FeO}_{1.333}$)、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 程度のチタン酸化物粉

($\text{TiO}_{1.82}$) を用い、これらを重量比で 1 対 1 で混合し、本発明の有害物質処
5 理材 (試料 H~J) を得た。それぞれを実施例 8~10 とする。

実施例 11~17

還元性物質として平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 程度のコロイダル金属鉄粉、金属酸
化物として実施例 4~7 で用いたベルトライト粉を用い、これらを重量比で 1 対
1、0.2 対 1、0.1 対 1、0.05 対 1、0.03 対 1、0.02 対 1、0.
10 01 対 1 で混合し、本発明の有害物質処理材 (試料 K~Q) を得た。それぞれを
実施例 11~17 とする。

比較例 1~7

実施例 1~7 で用いた電解金属鉄粉、実施例 1~17 で用いたベルトライト粉、
実施例 4~7、11~17 で用いたベルトライト粉、実施例 8~10 で用いたマ
グネタイト粉、チタン酸化物粉及び亜硫酸水素ナトリウム、実施例 11~17 で
15 用いたコロイダル金属鉄粉を、各々比較例とした。(試料 R~X)

評価 1

実施例 1~3、比較例 1、2 の試量 A~C、R、S を、3 ppm トリクロロエ
チレン水溶液に 25 g/l となるように添加し、バイアル瓶に密栓し 24
20 時間振盪攪拌して処理した。処理してから 1 日、7 日経過後の水溶液に含まれる
トリクロロエチレン濃度を、GC-MS ヘッドスペース法にて測定した。また、
処理後の水溶液の色を、目視で判定した。

評価結果を表 1 に示す。金属鉄及び鉄酸化物は各々単独で用いると有機化合物
の分解能力は弱いにもかかわらず、これらを混合して得られた本発明の環境浄化
25 材はトリクロロエチレンの分解能力が高く、環境に有害な有機化合物の処理材と
して有用であり、また、処理後も水溶液を着色しないことがわかった。

表 1

実施例	試料	処理剤 金属鉄粉：酸化鉄	トリクロエチレンの濃度 (ppm)		処理水の色
			1 日後	7 日後	
実施例 1	A	3 : 1	1.8	0.8	無色
実施例 2	B	1 : 1	1.5	0.0	〃
実施例 3	C	0.33 : 1	1.5	0.1	〃
比較例 1	R	1 : 0	3.0	3.0	赤く着色
比較例 2	S	0 : 1	2.6	3.0	無色

評価 2

- 蒸留水に γ -BHC が 1 p p m の濃度になるように加えた試験液 1 0 0 ミリリットルを調整し、この試験液に実施例 4 ~ 7 の試料 D ~ G、比較例 1、3 の試料
- 5 R、T を各々 1 0 g 添加した後、バイヤル瓶に密栓し 2 4 時間振盪攪拌して処理した。また、試験液に試料を加えなかったものを、比較例 8 とした。次いで、試料全量を 1 0 0 ミリリットル分液漏斗に入れ、塩化メチレン 1 0 ミリリットルを加え、1 0 分間混合した後、下層（塩化メチレン層）を採取し、この抽出液を自然濾過した。残った上層（水層）に、更に塩化メチレン 1 0 ミリリットルを加え、
- 10 1 0 分間混合した後、下層（塩化メチレン層）を採取し、この抽出液を自然濾過し、1 回目の抽出液と合わせた。得られた抽出液に無水芒硝 2 g を加えて 1 0 分間水分を吸着させ、その後、自然濾過により無水芒硝を分離した。この抽出塩化メチレンに含まれる BHC の濃度を、GC-MS ヘッドスペース法にて測定した。

- 評価結果を表 2 に示す。本発明の有害物質処理材は、環境に有害な有機化合物
- 15 の処理材として BHC の分解能力も高いことがわかった。

表 2

実施例	試料	処理剤 金属鉄：酸化鉄	BHC 濃度 (ppm)
実施例 4	D	3 : 1	0. 1 2
実施例 5	E	1 : 1	測定限界以下
実施例 6	F	0. 3 3 : 1	測定限界以下
実施例 7	G	0. 1 : 1	0. 0 7
比較例 1	R	1 : 0	0. 8 4
比較例 3	T	0 : 1	0. 9 4
比較例 8	—	— : —	0. 9 5

評価 3

実施例 8～10、比較例 2、4～6 で得られた試料 (H～J、S、U～W) を 10 ppm の濃度の硝酸カリウム水溶液に 150 g / リットルとなるように添加し、バイアル瓶に密栓し 24 時間振盪攪拌して処理した。処理後の水溶液に含まれる硝酸イオン濃度を、イオンクロマトグラフ法にて測定した。尚、硝酸イオンの分解反応は pH の影響を受けるため、試料によっては処理前に pH が 6.5～7.5 になるように適宜調整した。例えば、実施例 8 については水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した。

評価結果を表 3 に示す。金属酸化物及び還元剤は各々単独で用いると、硝酸イオンの処理能力は弱い。しかし、これらを混合して得られた本発明の有害物質処理材は、常圧下でも硝酸イオンの処理能力が高く、環境に有害な硝酸態窒素含有化合物用処理材として有用であることがわかった。

表 3

実施例	試料	処理剤	硝酸イオンの濃度 (ppm)
実施例 8	H	亜硫酸水素ナトリウム+ペルライト	0.1 以下
実施例 9	I	亜硫酸水素ナトリウム+マグネイト	0.1 以下
実施例 10	J	亜硫酸水素ナトリウム+チタン酸化物	0.1 以下
比較例 2	S	ペルライト	9.8
比較例 4	U	マグネイト	9.6
比較例 5	V	チタン酸化物	9.0
比較例 6	W	亜硫酸水素ナトリウム	10.0

評価 4

実施例 11～17、比較例 3、7 で得られた試料 (K～Q、T、X) を硝酸イオン濃度が 230 ppm の硝酸カリウム水溶液に 100 g / リットルとなるように添加した。また、処理材を加えなかったものを、比較例 9 とした。これらを評価 3 と同様に処理して硝酸イオン濃度を測定すると同時に、アンモニウムイオン濃度も測定し、式：{アンモニウムイオンの窒素換算濃度 (ppm) / 52 (比較例 9 の硝酸イオンの窒素換算濃度：ppm)} × 100 によりアンモニアへの転換率を算出した。また、処理後の水溶液の色を、目視で判定した。

評価結果を表 4 に示す。金属酸化物及び金属鉄を混合して得られた本発明の有害物質処理材を、環境に有害な硝酸態窒素含有化合物用処理材として用いると、

常圧下でも硝酸イオンの処理能力が高く、しかも処理された硝酸イオンが効率良く無害なアンモニウムイオンに転換していることがわかった。また、処理後も水溶液を着色しないこともわかった。

表 4

実施例	試料	処理剤 金属鉄粉 :酸化鉄	硝酸イオ の濃度 (ppm)	アンモニウムイ オンの濃度 (ppm)	アンモニウムイ オンの 窒素換算濃度 (ppm)	転換率 (%)	処理水 の色
実施例11	K	1:1	47	31	25	48	無色
実施例12	L	0.2:1	0	44	36	69	〃
実施例13	M	0.1:1	0	52	43	83	〃
実施例14	N	0.05:1	2	56	46	89	〃
実施例15	O	0.03:1	1	50	41	79	〃
実施例16	P	0.02:1	2	47	39	75	〃
実施例17	Q	0.01:1	46	43	36	69	〃
比較例 3	T	0:1	230	1	1	2	〃
比較例 7	X	1:0	182	16	13	25	赤く着色
比較例 9	—	0:0	230	0	0	0	無色

5 評価5

実施例13で得られた処理剤（試料M）を、硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を含む汚染水に100g／リットルとなるように添加した後、バイアル瓶に密栓し24時間振盪攪拌して処理した。また、処理材を加えなかったものを、比較例10とした。処理後の水溶液に含まれる硝酸イオン及び亜硝酸イオン濃度を、イオンクロマトグラフ法にて測定した。

評価結果を表5に示す。本発明の有害物質処理材は、亜硝酸態窒素含有化合物用処理材としても有用であることがわかった。

表 5

	試料	金属鉄粉 :酸化鉄	硝酸イオ の濃度 (ppm)	亜硝酸イ オンの 濃度 (ppm)
実施例13	M	0.1:1	0	0.1以下
比較例10	—	0:0	162	0.8

産業上の利用可能性

15 本発明は、有害な有機化合物や硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物を含む地下水や土壌の浄化に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 金属酸化物と還元性物質とを含むこと特徴とする有害物質処理材。
2. 還元性物質が金属であり、処理対象の有害物質が有機化合物であることを
- 5 特徴とする請求項 1 記載の有害物質処理材。
3. 金属酸化物が酸化鉄及び／又は酸化チタンであることを特徴とする請求項 2 記載の有害物質処理材。
4. 金属酸化物が下級酸化物であることを特徴とする請求項 2 記載の有害物質処理材。
- 10 5. 金属が鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 記載の有害物質処理材。
6. 金属が鉄であり金属酸化物が酸化鉄であることを特徴とする請求項 2 記載の有害物質処理材。
7. 酸化鉄が、マグネタイト、過還元マグネタイト、ペルトライドからなる群
- 15 より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 記載の有害物質処理材。
8. 金属と金属酸化物との配合割合が重量比で 0.02 : 1 ~ 9 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 2 記載の有害物質処理材。
9. 処理対象の有害物質が硝酸態及び亜硝酸態窒素含有化合物であり、常圧下
- 20 で使用するための処理剤であることを特徴とする請求項 1 記載の有害物質処理材。
10. 還元性物質が金属及び／又は還元剤であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材
11. 金属酸化物が酸化鉄及び／又は酸化チタンであることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。
- 25 12. 金属酸化物が下級酸化物であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。
13. 酸化鉄が、マグネタイト、過還元マグネタイト及び／又はペルトライドであることを特徴とする請求項 11 記載の有害物質処理材。
14. 酸化チタンが非化学量論組成のチタン酸化物であることを特徴とする請求

項 1 1 記載の有害物質処理材。

15. 還元性物質が鉄であり、金属酸化物が酸化鉄であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。

16. 還元性物質が亜硫酸、亜硫酸水素、チオ硫酸、亜ジチオン酸の金属塩、亜リン酸及びその金属塩、次亜リン酸及びその金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の還元剤であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。

17. 還元性物質が還元剤であって、還元剤と金属酸化物との配合割合が重量比で 0.1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。

10 18. 還元性物質が鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。

19. 還元性物質が金属であって、金属と金属酸化物との配合割合が重量比で 0.001 : 1 ~ 3 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 9 記載の有害物質処理材。

20. 請求項 1 記載の有害物質処理材を土壤中に投入し土壤中の有害物質を分解することを特徴とする有害物質処理方法。

21. 請求項 1 記載の有害物質処理材を水中に投入し水中の有害物質を分解した後、該処理材を固液分離することを特徴とする有害物質処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/00, A62D3/00, B09C1/08, C02F1/70, B01J23/745,
B01J27/55

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/00, A62D3/00, B09C1/08, C02F1/70, B01J21/06-21/08,
B01J23/745, B01J27/55

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-317202 A (Kawasaki Steel Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims 1, 4, 12; Par. Nos. [0026], [0041], [0047], [0066], [0067], [0070], [0076], [0084] to [0086] & US 2003/116745 A1	1-13, 15, 18-21 14
X A	JP 2000-334477 A (Chiyoda Corp.), 05 December, 2000 (05.12.00), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0007], [0011] (Family: none)	1, 9-11, 16, 17, 21 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2004 (16.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, A62D3/00, B09C1/08
C02F1/70, B01J23/745, B01J27/055

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, A62D3/00, B09C1/08, C02F1/70,
B01J21/06-21/08, B01J23/745, B01J27/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-317202 A (川崎製鉄株式会社) 200 2. 10. 31、請求項1, 4, 12、段落【0026】【004 1】【0047】【0066】【0067】【0070】【007 6】【0084】-【0086】 & US 2003/1167 45 A1	1-13, 15, 18- 21
A		14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-334477 A (千代田化工建設株式会社) 2 000. 12. 05、請求項1-3、段落【0007】【001 1】 (ファミリーなし)	1, 9- 11, 16, 17, 21
A		14